



19 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

12 **Offenlegungsschrift**
10 **DE 199 24 083 A 1**

51 Int. Cl.⁷:
G 01 N 27/407
G 01 N 27/12

21 Aktenzeichen: 199 24 083.3
22 Anmeldetag: 26. 5. 1999
43 Offenlegungstag: 21. 12. 2000

DE 199 24 083 A 1

71 Anmelder:
Siemens AG, 80333 München, DE

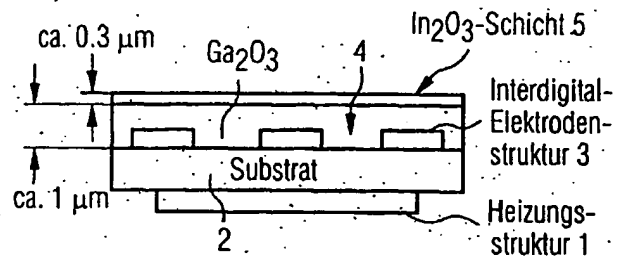
72 Erfinder:
Frank, Joachim, Dipl.-Ing., 85521 Ottobrunn, DE;
Fleischer, Maximilian, Dr., 85635
Höhenkirchen-Siegertsbrunn, DE; Schwebel, Tim,
Dipl.-Phys., 81543 München, DE; Meixner, Hans,
Prof. Dr., 85540 Haar, DE

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

Prüfungsantrag gem. § 44 PatG ist gestellt

54 Leitfähigkeitssensor zur Detektion von Ozon

57 Es wird ein Leitfähigkeitssensor beschrieben, der durch die Kombination der Halbleitermaterialien Galliumoxid und Indiumoxid (Ga_2O_3 , In_2O_3) einerseits die starke Ozonempfindlichkeit des Indiumoxides und andererseits die stabilen und reproduzierbaren Leitfähigkeitseigenschaften des Galliumoxides ausnutzt.



DE 199 24 083 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft einen Gassensor nach dem Prinzip der Leitfähigkeitsmessung, der auf Betriebstemperatur geheizt wird.

Leitfähigkeitssensoren werden in der Regel durch eine elektrische Heizung auf ihre Betriebstemperatur aufgeheizt, damit die gassensitive Eigenschaft einer gassensitiven Schicht ausreichend zur Wirkung kommt. Leitfähigkeitssensoren können zur Detektion verschiedener Gase herangezogen werden. Ein Vorteil der Leitfähigkeitssensoren ist ihr relativ unkomplizierter Aufbau und die damit verbundenen geringen Kosten. Für den Betrieb muß, insbesondere für die Heizung, Energie aufgewandt werden.

Die Messung von Ozon spielt heute eine zunehmend wichtige Rolle. Die von Ozon verursachte gesundheitliche Beeinträchtigung von Personen fand in den letzten Jahren immer stärkere Beachtung. Ein Grund hierfür sind die hohen Ozonkonzentrationen, denen Menschen in den verschiedenen Umgebungen ausgesetzt sind. Ozon entsteht katalytisch aus Luftsauerstoff durch Einwirkung energiereicher Strahlung, wie beispielsweise UV-Licht. Die Reaktion wird durch Luftverunreinigungen, wie insbesondere Nitrosegase (NO_x) sehr stark begünstigt.

Die stärkste Ozonquelle außerhalb von Gebäuden stellt der Straßenverkehr dar. Hier ist insbesondere der sommerliche Ozonsmog zu nennen. Dabei können Konzentrationen im Bereich von mehr als $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$ erreicht werden, was einer Konzentration von 100 ppb entspricht. Dieser Wert ist gleichzeitig der in Deutschland geltende MAK-Wert (Maximale Arbeitsplatz Konzentration). Innerhalb von Gebäuden können beispielsweise Laserdrucker oder Fotokopierer Ozon in Konzentrationen emittieren, die Kopfschmerzen und Übelkeit hervorrufen können. Für die individuelle Ozonexpositionskontrolle werden einfache und preiswerte Sensoren benötigt.

Im Stand der Technik sind bisher kommerzielle Ozonsensoren zu annehmbaren niedrigen Preisen kaum bekannt. Die bekannten elektrochemischen Zellen sowie andere Ozonmeßgeräte sind allgemein relativ kostenaufwendig. Eine kostengünstige Variante stellen sog. Ozonmeßstreifen dar, die allerdings lediglich zur Abschätzung der Ozonkonzentration dienen, und die Ozonkonzentration nicht kontinuierlich überwachen können. Je nach Anwendung muß bei diesen Streifen bis zur Auswertung mit einer Wartezeit von 10 bis 20 Minuten gerechnet werden. In Betracht der jeweils nur für kurze Zeit gültigen Konzentrationsabschätzung stellt dieses Verfahren ein relativ teures Meßsystem dar.

Einen alternativen preiswerten Ansatz stellen die sog. gassensitiven Feldeffekttransistoren dar. Bei diesen wird entsprechend der Literaturstelle [1] Kaliumjodid als gassensitive Schicht benutzt. Diese Technologie steht jedoch noch am Anfang ihrer Kommerzialisierung.

Ebenfalls im Forschungsstadium befinden sich bisher die Leitfähigkeitssensoren, bei denen als ozonsensitive Schicht eine Indiumoxidschicht (In_2O_3) verwendet wird. Der diesbezügliche Entwicklungsstand wird beispielsweise durch die Literaturstelle [2] beschrieben. Aufgrund seines Leitfähigkeitsmechanismus weist das Material Indiumoxid zwar eine gute Ozonempfindlichkeit auf, zeigt jedoch ebenfalls Schwankungen in den elektrischen Eigenschaften.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen kostengünstigen Ozonsensor zur kontinuierlichen und reproduzierbaren Messung von Ozonkonzentrationen zur Verfügung zu stellen.

Die Lösung dieser Aufgabe geschieht durch die Merkmalskombination des Anspruchs 1.

Der Erfindung liegt die Erkenntnis zugrunde, daß eine

Kombination der Materialien Indiumoxid und Galliumoxid zum einen die starke Ozonempfindlichkeit des Indiumoxides mit den stabilen und reproduzierbaren Leitfähigkeitseigenschaften des Galliumoxides äußerst vorteilhaft verbinden kann. Dabei wird die Galliumoxidschicht mit ihren stabilen und reproduzierbaren Leitfähigkeitseigenschaften als Transmitter für die ozonabhängige Elektronendichte im Indiumoxid verwendet. Die Änderung der Elektronendichte im Indiumoxid durch Ozon ist reproduzierbarer als die Beweglichkeit der Elektronen in diesem Indiumoxid. Aus diesem Grund wird die Indiumoxidschicht nicht elektrisch kontaktiert. Die Elektrodenstruktur, über die gemessen wird, ist mit der Galliumoxidschicht elektrisch verbunden. Dies führt dazu, daß der definierte Beweglichkeitsmechanismus der Elektronen in der Galliumoxidschicht ausgenutzt wird. Aufgrund der geringen Grundleitendichte im Galliumoxid bewirken die durch das Indiumoxid vermittelten Änderungen der Elektronendichte entsprechend verschiedener Ozonkonzentrationen eine große Leitfähigkeitsänderung. Der Grundgedanke besteht also darin, die Oberfläche des Galliumoxides derart zu verändern, daß eine geeignete Oberfläche für eine starke Wechselwirkung mit Ozon vorliegt. Dies ist bei der Verwendung einer Schicht aus Indiumoxid der Fall, wobei die sich dabei einstellende starke Änderung der Elektronendichte im Indiumoxid durch die Galliumoxidbasischicht mit ihrer niedrigen Grundleitendichte und ihrem sehr definierten reproduzierbaren Leitfähigkeitsmechanismus ausgelesen werden kann. Unter Umgehung der wenig reproduzierbaren Beweglichkeit der Elektronen im Indiumoxid erhält man dadurch an der Galliumoxidschicht ein elektrisch stabiles Ozonmeßsignal auf der Grundlage der Änderung der Leitfähigkeit im Indiumoxid.

Die Indiumoxidschicht kann ganzflächig auf der Galliumoxidschicht aufgetragen sein. Um jedoch den Nachteil eines Verbrauches des Meßgases durch Bereiche der Indiumoxidschicht, die eigentlich nichts zur Messung beitragen, einzudämmen, ist es vorteilhaft, die Indiumoxidschicht lediglich partiell oder unterbrochen auszugestalten. Dabei sollten die Bereiche der Galliumoxidschicht mit Indiumoxid bedeckt sein, die zwischen den Elektroden einer Meßelektrodenstruktur angesiedelt sind. Die Bereiche über den Elektroden tragen zu einer Messung wenig bei, da in diesen Bereichen die elektrischen Feldstärken sehr gering sind.

Es ist weiterhin vorteilhaft, sämtliche elektrischen Anschlüsse oder Zuleitungen mit einem Material zu beschichten, daß katalytisch nicht aktiv ist und somit die Konzentration des Meßgases reduzieren könnte. Dies geschieht insbesondere durch eine ganzflächige Beschichtung des Substrates und der Meßelektrodenstruktur mit der Galliumoxidschicht bzw. durch Verwendung katalytisch nicht aktiver Goldschichten für die Meßelektrodenstruktur.

Weitere vorteilhafte Ausgestaltungen können den Unteransprüchen entnommen werden.

Im folgenden werden anhand von schematischen, die Erfindung nicht einschränkenden Figuren Ausführungsbeispiele beschrieben.

Fig. 1 zeigt eine interdigital ausgebildete Meßelektrodenstruktur zur Ermittlung des Sensorwiderstandes,

Fig. 2 zeigt das Layout der Sensorheizung,

Fig. 3 zeigt den schematischen Querschnitt durch einen Ozonsensor mit einer Galliumoxidschicht als Basis und einer Indiumoxidschicht als Oberflächenmodifikation, in der das chemische Signal in ein elektrisches Signal umgesetzt wird,

Fig. 4 zeigt eine Darstellung entsprechend Fig. 3, wobei die Indiumoxidschicht lediglich partiell in den Bereichen zwischen den Elektroden der Meßelektrodenstruktur vorhanden sind,

Fig. 5 zeigt den Zeitverlauf einer Ozonmessung mit einem auf 600°C aufgeheizten Leitfähigkeitssensor, der eine Galliumoxiddünnschicht und eine Indiumoxiddünnschicht aufweist,

Fig. 6 zeigt den Zeitverlauf von Querempfindlichkeiten mit einem Ozonsensor entsprechend Fig. 5.

Fig. 1 zeigt die von einem linken und einem rechten Anschlußkontakt 6 ausgehenden kammartig ausgebildeten und ineinandergreifenden Elektrodenstrukturen 3. Diese Struktur wird auch als Interdigitalstruktur bezeichnet. Damit wird der Meßwiderstand der in diesem Fall Galliumoxidschicht ermittelt. Die Meßelektrodenstruktur 3 entsprechend Fig. 1 und die Heizungsstruktur 1 entsprechend Fig. 2 sind zweckmäßigerweise an gegenüberliegenden Seiten eines Substrates 2 angebracht.

Die Fig. 3 und 4 zeigen Querschnitte durch erfindungsgemäße Sensoren. In Fig. 3 ist über der das Substrat 2 und die Interdigitalelektrodenstruktur 3 überdeckende Galliumoxidschicht 4 eine geschlossene Indiumoxidschicht 5 aufgebracht. Dabei weist die Galliumoxidschicht 4 eine Stärke von ca. 1 µm auf und die Indiumoxidschicht 5 eine Stärke von ca. 0,3 µm. In Fig. 4 ist die Indiumoxidschicht 5 lediglich partiell über den Bereichen dargestellt, an denen keine Interdigitalelektrodenstruktur 3 bzw. 1 eine entsprechende Elektrode vorliegt.

Ein beschriebener Sensor weist beispielsweise eine Galliumoxiddünn- oder -dickschicht auf, die mit einer geeigneten Elektrodenstruktur 3 aus Platin kontaktiert wird. Als mechanischer Träger aller Schichten dient beispielsweise ein keramisches Substrat aus Aluminiumoxid (Al_2O_3). Die auf die Galliumoxidschicht 4 aufzutragende Indiumoxidschicht wird beispielsweise durch das Verfahren des Kathodenzersäubung (Sputtern) aufgebracht. Damit sind Dünnschichten darstellbar. Die Dicke der modifizierenden Indiumoxidschicht liegt im Bereich von 1 nm bis 1 µm. Die Fig. 3 und 4 zeigen jeweils typische Aufbauvarianten eines erfindungsgemäßen Ozonsensors.

Durch die Kombination von speziellen Ausführungsformen läßt sich insgesamt eine äußerst vorteilhafte Ausgestaltung eines Ozonsensors erzielen. Vor dem Hintergrund, daß äußerst geringe Konzentrationen von Ozon gemessen werden sollen, ist zu beachten, daß eine große Fläche von gas-sensitivem (ozonsensitivem) Material mit einem großen Ozonverbrauch verbunden ist. Hierdurch wird das Sensorsignal negativ beeinflusst. Abhilfe schafft ein Sensoraufbau entsprechend Fig. 4, wobei lediglich die Stellen der Galliumoxidschicht 4 mit einer partiellen Indiumoxidschicht 5 bedeckt sind, an denen effektiv gemessen werden kann. Ähnliche Überlegungen sind in Verbindung mit großflächigen Anschlußkontakten 6 angesagt. Die in Fig. 1 erkennbaren Kontaktpads werden z. B. durch das ganzflächige Aufbringen der Galliumoxidschicht 4 abgedeckt. Damit wird die katalytische Aktivität dieser großen Platinflächen unterdrückt. Die parasitäre, da nicht zu einer meßbaren Widerstandsänderung führende, Reaktion von Ozonmolekülen an diesen Kontaktflächen und damit die Reduzierung der Ozonkonzentration in der Nähe des Sensors wird dadurch verhindert. Weiterhin können die Meßelektrodenstruktur 3 sowie eventuell vorhandene Zuleitungsdrähte durch eine katalytisch nicht aktive Goldschicht bedeckt werden, um auch hier vorhandene oben beschriebene nachteilige Effekte zu verhindern.

Wie schon beschrieben, wird zweckmäßigerweise die Indiumoxidschicht nur zwischen den Elektroden der Elektrodenstruktur 3 auf der Galliumoxidschicht 4 abgeschieden. Dadurch wird eine elektrisch nicht wirksame und damit nicht meßbare, aber die Ozonkonzentration reduzierende Wechselwirkung des Ozons mit dem Indiumoxid verhindert.

Die Indiumoxidschicht 5 kann dabei entweder durch eine geeignete Maske beim Abscheiden lokal strukturiert werden oder durch ein nachträgliches Entfernen unerwünschter Indiumoxidschichtanteile beispielsweise durch Ätzen oder ein sog. Lift off-Verfahren dargestellt werden.

Bei dem letztgenannten Verfahren werden Flächenanteile, die später nicht mit Indiumoxid bedeckt sein sollen, mit einem Fotolack versehen. Nach dem ganzflächigen Abscheiden von Indiumoxid wird diese Lackstruktur mit dem darauf befindlichen Indiumoxid entfernt.

Die Grundlage der in den Fig. 5 und 6 gezeigten Messungen sind Sensoren mit Schichtdicken, die bei der Galliumoxidschicht 4 1 µm beträgt und bei der Indiumoxidschicht 5 0,3 µm. Für die dargestellten Messungen bzw. Meßdiagramme wurde der oben beschriebene Sensor auf 600°C aufgeheizt.

Die darin verwendete Elektrodenstruktur 3 sowie notwendige Zuleitungen sind dabei aus Platin. Man erkennt in Fig. 5 die schnelle und vor allem auch die sehr stark Reaktion des Sensorsignales auf Änderung der Ozonkonzentration. Die sichtbaren, relativ langen Rücksetzzeiten sind meßplatzbedingt. Im Diagramm der Fig. 5 sind auf der Abszisse die Zeit und auf der Ordinate im linken Bereich der Meßwiderstand, sowie im rechten Bereich die Ozonkonzentration aufgetragen. Daß ein schnelles Ansprechen des Ozonsensors vorliegt, ist daran zu erkennen, daß bei einer Beaufschlagung mit einer bestimmten Ozonkonzentration das Sensorsignal augenblicklich ansteigt. Bei Wegnahme der Ozonkonzentration fällt das Sensorsignal relativ schnell wieder ab. Die Messung entsprechend Fig. 5 wurde an feuchter synthetischer Luft durchgeführt mit einer relativen Feuchte von 35% bei Raumtemperatur. Der Sensor selbst wies eine Betriebstemperatur von 600°C auf.

In Fig. 6 sind die Gasempfindlichkeiten zu anderen Gasen (Querreaktionen) in jeweils praxisrelevanten Konzentrationen im Vergleich zu der starken Ozonreaktion dargestellt. Derartige Reaktionen sind im Verhältnis zum Nutzsignal relativ klein. Der Sensor für die Messungen nach Fig. 6 entspricht dem Sensor, mit dem die Messungen entsprechend Fig. 5 aufgenommen wurden. Die Messung entsprechend Fig. 6 wurde an synthetischer feuchter Luft mit einer absoluten Feuchte von 1,2% durchgeführt. Das in Fig. 6 dargestellte Diagramm zeigt auf der Abszisse wiederum die Zeit und auf der Ordinate im unteren Bereich die Konzentration von Störgasen und im oberen Bereich den Sensorwiderstand, der logarithmisch aufgetragen ist. Es ist erkennbar, daß die Querempfindlichkeit auf Wasserstoff, Kohlenmonoxid, Propan, Feuchte, Methan, Wasserstoff oder Ethanol, sowie auf Ammoniak und Sauerstoff äußerst gering ist. Die relativ größte Querempfindlichkeit weist das Stickoxid auf.

Literatur

- [1] A. Fuchs, M. Bögner, T. Doll, I. Eisele: "Room temperature ozone sensing with K1 layers integrated in HSGFET gas sensors", *Sensors and Actuators B48* (1998) S. 296-299;
- [2] T. Doll, A. Fuchs, I. Eisele, G. Faglia, S. Groppelli, G. Sberveglieri: "Conductivity and work function ozone sensors based on indium oxide", *Sensors and Actuators B49* (1998) S. 63-67.

Patentansprüche

1. Leitfähigkeitssensor zur Detektion von Ozon, bestehend aus:
 - einer elektrischen Heizungsstruktur (1), einem mit der Heizungsstruktur (1) verbundenen Substrat (2),

- einer auf dem Substrat aufgetragenen Elektrodenstruktur (3),
 - einer auf dem Substrat (2) und auf den Elektroden aufgetragenen Galliumoxidschicht (4) als Transmitter und
 - einer partiell oder ganzflächig auf der Galliumoxidschicht (4) aufgetragenen ozonsensitiven Indiumoxidschicht (5).
2. Leitfähigkeitssensor nach Anspruch 1, wobei eine partielle Indiumoxidschicht (5) derart gestaltet ist, daß über den Zwischenräumen der Elektrodenstruktur (3) Indiumoxidschicht vorhanden ist, und daß die Galliumoxidschicht (4) über den Elektroden frei ist.
3. Leitfähigkeitssensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Galliumoxidschicht (4) den Sensoraufbau vollständig bedeckt.
4. Leitfähigkeitssensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Elektrodenstruktur (3) aus katalytisch nicht aktivem Gold dargestellt ist.
5. Leitfähigkeitssensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei Zuleitungsdrähte aus katalytisch nicht aktivem Gold dargestellt sind.
6. Leitfähigkeitssensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die Betriebstemperatur des Sensors zwischen 100 und 800°C liegt.
7. Leitfähigkeitssensor nach einem der vorhergehenden Ansprüche, wobei die geschlossene oder partielle Indiumoxidschicht (5) eine Schichtstärke im Bereich von 1 nm bis 1 µm aufweist.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

FIG 1

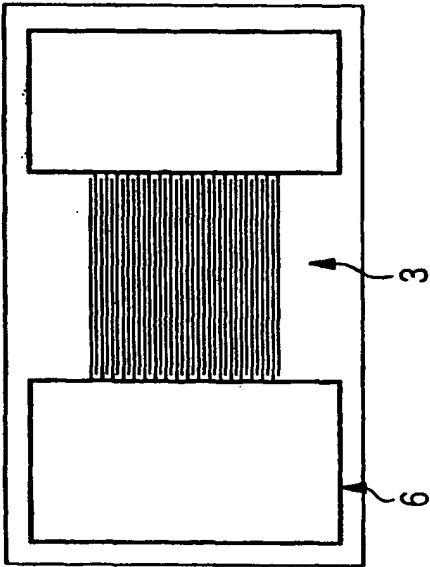


FIG 2

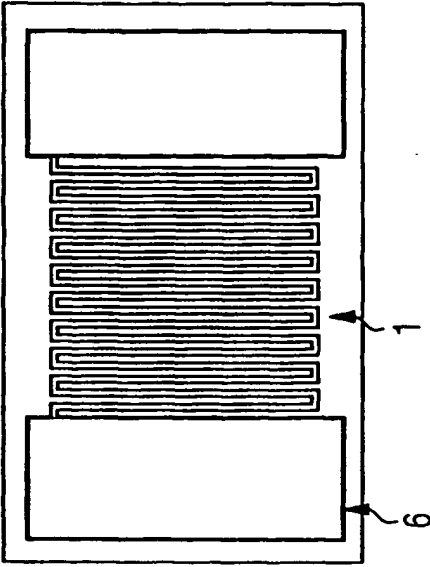


FIG 3

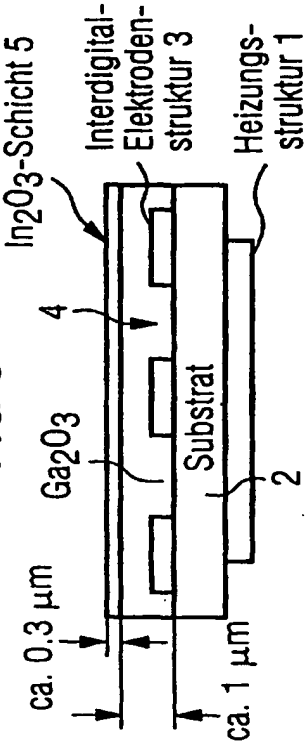


FIG 4

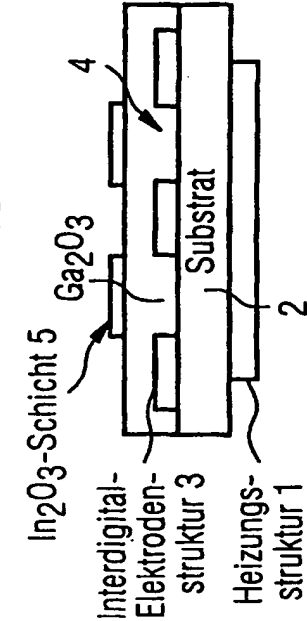


FIG 5

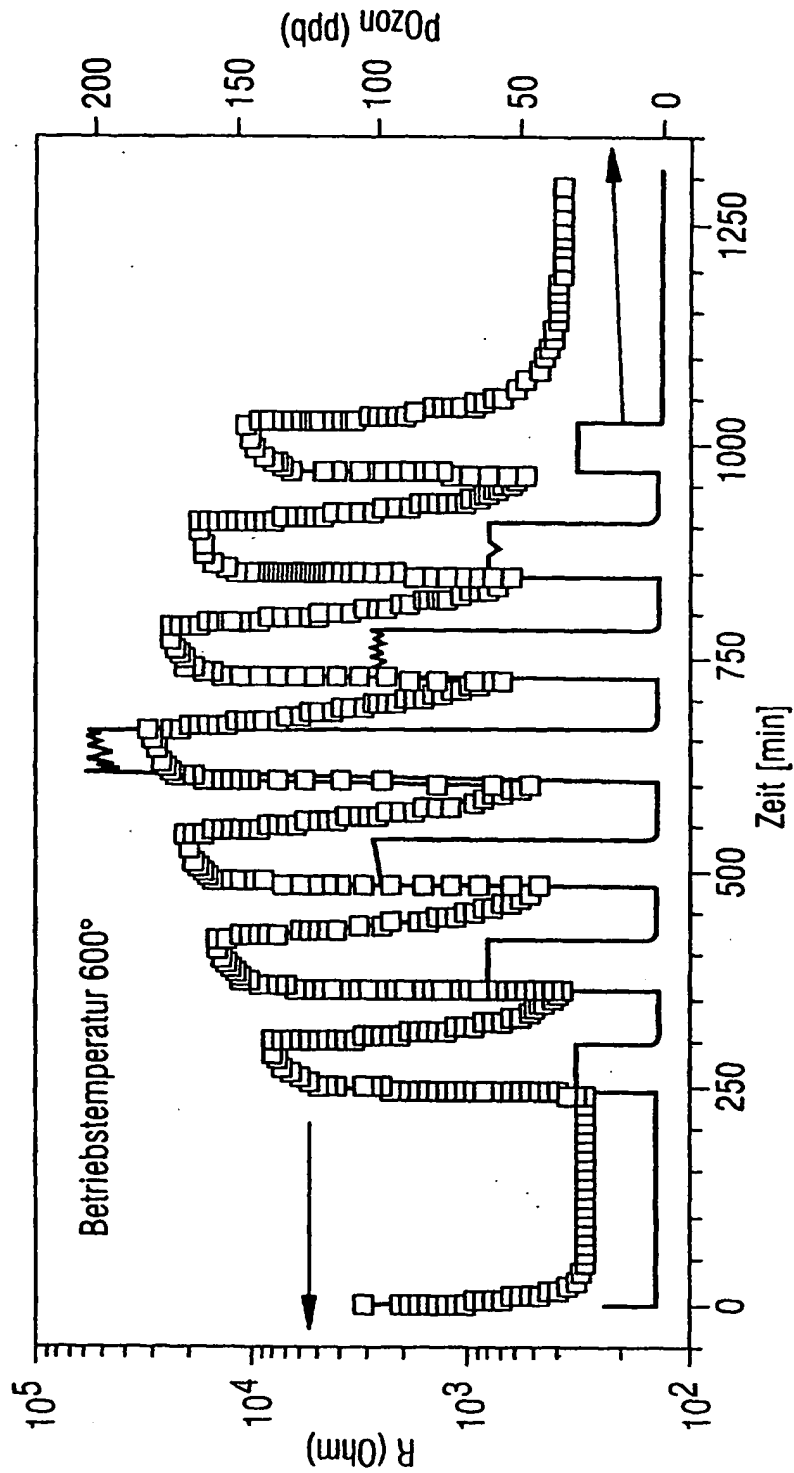
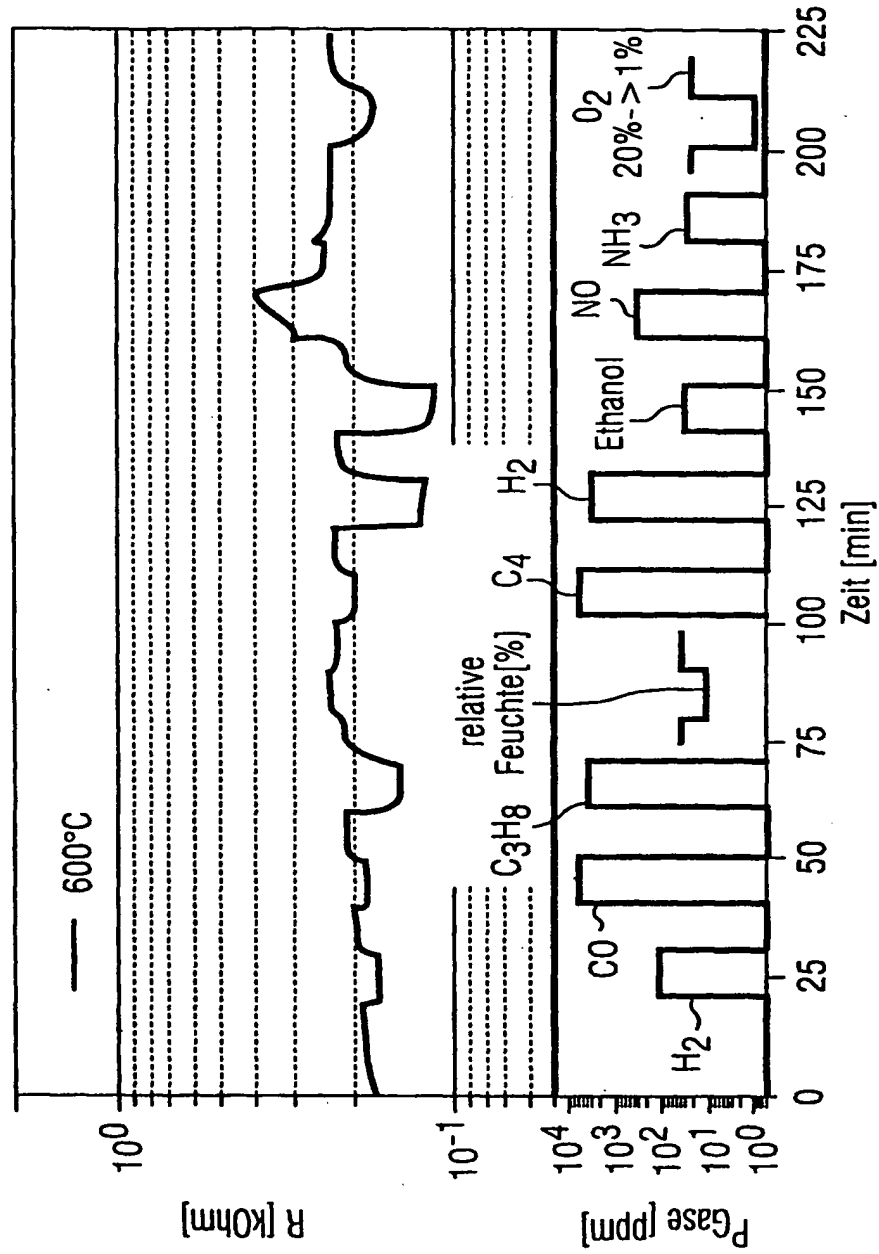


FIG 6



PUB-NO: DE019924083A1

DOCUMENT-IDENTIFIER: DE 19924083 A1

TITLE: Ozone sensor has indium oxide layer on gallium oxide
layer combining low cost with continual and
reproducible results

PUBN-DATE: December 21, 2000

INVENTOR-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|-----------------------|---------|
| FRANK, JOACHIM | DE |
| FLEISCHER, MAXIMILIAN | DE |
| SCHWEBEL, TIM | DE |
| MEIXNER, HANS | DE |

ASSIGNEE-INFORMATION:

| NAME | COUNTRY |
|------------|---------|
| SIEMENS AG | DE |

APPL-NO: DE19924083

APPL-DATE: May 26, 1999

PRIORITY-DATA: DE19924083A (May 26, 1999)

INT-CL (IPC): G01N027/407, G01N027/12

EUR-CL (EPC): G01N033/00; G01N027/12

ABSTRACT:

CHG DATE=20010601 STATUS=O>An ozone sensor consists of an electrically-heated structure (1) liked to a substrate (2) with an electrode (3) structure. The electrode (3) and substrate (2) bear a transmitter coat of gallium oxide (4) with a layer of indium oxide (5). The indium oxide (5) is positioned above the intermediate spaces above the electrode structure (3).

The gallium oxide layer (4) is exposed above the electrodes.